



#5

PATENT APPLICATION**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Hiroshi SUMI, et al.

Appln. No.: 09/904,097

Group Art Unit: 2836

Confirmation No.: 1333

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: July 13, 2001

For: PASTE FOR FILLING THROUGH HOLE AND PRINTED WIRING BOARD USING
SAME**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860
MXB:rw1

Enclosures: Japanese P2000-212072

Date: September 24, 2001

0108KNC S/W/CN

SUMI, et al.....Q65445
PASTE FOR FILLING THROUGH HOLE AND PRINTED
WIRING BOARD USING SAME
U.S. Serial No. 09/904,097
Mark Boland.....202-293-7060
1 of 1.....CERTIFIED COPY



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-212072

出 願 人

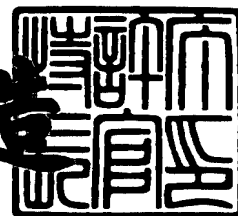
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

2001年 5月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3048955

【書類名】 特許願

【整理番号】 101-0034

【提出日】 平成12年 7月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 63/00
C08K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 墨 泰志

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 小嶋 敏文

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代表者】 金川 重信

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010353

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板

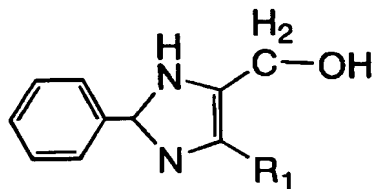
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂と、硬化剤と、金属フィラーとを含有するスルーホール充填用ペーストにおいて、

該金属フィラーが卑金属を含む粉末であり、該硬化剤が以下の一般式（１）で表わされるイミダゾール系化合物であることを特徴とするスルーホール充填用ペースト。

一般式（１）

【化 1】



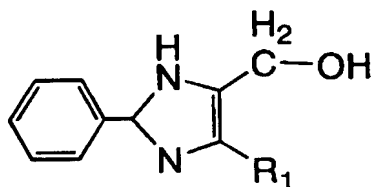
（式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 1 0 のヒドロキシアルキル基または、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルオキシ基を示す。）

【請求項 2】 エポキシ樹脂と、硬化剤と、金属フィラーとを含有するスルーホール充填用ペーストを、導体層を有する絶縁基板のスルーホール内に充填、硬化したプリント配線板において、

該金属フィラーが卑金属を含む粉末であり、該硬化剤が以下の一般式（１）で表わされるイミダゾール系化合物であることを特徴とするプリント配線板。

一般式（１）

【化 1】



（式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 1 0 のヒド

ロキシアルキル基または、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルオキシ基を示す。)

【請求項 3】 前記導体層の表面の少なくとも一部が、水に対する接触角が 9 0 度以上になるように疎水化処理されていることを特徴とする請求項 2 に記載のプリント配線板。

【請求項 4】 前記導体層の表面の少なくとも一部が、粗度 R_zが 0. 3 ～ 2 0 μ m になるように粗化処理されていることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明は、プリント配線板、積層板に形成されたスルーホール内に充填して用いられるスルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、プリント基板の更なる高密度化を図るために、スルーホールの真上に絶縁層間を電氣的に接続するためのビアホールを形成する構造 (V i a o n P T H) が検討されている (特開平 6 - 2 7 5 9 5 9 号公報を参照。)。この構造においては、スルーホール内に充填したスルーホール充填材の上に銅メッキを施す必要がある。高い接続信頼性を得るためには、スルーホール充填材に対する銅メッキの密着性を確保することが重要となる。

【 0 0 0 3 】

シリカ等の無機フィラーのみを含有するスルーホール充填用ペーストを用いた場合においては、銅メッキの密着性を上げるためには、クロム酸や過マンガン酸カリウム等を用いた特殊な薬液処理を施して、スルーホール充填材の表面を粗化する必要がある。このため、製造コストの低減が困難である。

【 0 0 0 4 】

そこで、銅メッキとの密着性を上げる為に、銅のような金属フィラーを含有したスルーホール充填用ペーストの使用が検討されている (特開平 1 1 - 1 4 0 2

80号公報を参照。) 。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、銅フィラーを含有したスルーホール充填用ペーストを用いた場合においては、硬化後のスルーホール充填材（100）の内部に、クラックの様な隙間（12）が発生することがある（図1を参照。）。このクラックの様な隙間は、無機フィラーを含有するスルーホール充填材には発生しないが、銅等の金属フィラーを含有したスルーホール充填材には発生しやすい。

【 0 0 0 6 】

この隙間は、スルーホール充填材の樹脂成分の硬化収縮によって発生する内部応力に起因するクラックと考えられていた。そこで、クラックの様な隙間の発生を防止するには、硬化後のスルーホール充填材に柔軟性を付与して内部応力を低減するような成分を添加することが検討されていた（特開平8-311157号公報を参照。）。

【 0 0 0 7 】

しかし、柔軟性を付与するような成分の添加は、硬化後のスルーホール充填材のガラス転移点（Tg）の低下を引き起こして耐熱性を低下させたり、ハンダリフロー工程で発生する体積収縮（再硬化収縮）を増大させることが知られている（特開平11-199759号公報を参照。）。

【 0 0 0 8 】

このように、スルーホール充填材の耐熱性の低下や表裏面の凹みの発生等の問題があるため、MPU用パッケージのような高い信頼性が要求されるものには、柔軟性を付与するような成分を添加したスルーホール充填用ペーストを使用することができなかった。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

銅等の卑金属を含む金属フィラーを添加したスルーホール充填用ペーストの硬化収縮挙動は、スルーホールの中心部と表面部（外気に曝されている部分）とでは、硬化速度に大きな違いがある。具体的には、スルーホール中心部の硬化速度

がスルーホール表面部の硬化速度に比べて極端に遅いことである。

【0010】

これらの現象に鑑みて、本発明者等は、上記の隙間は、従来言われているような内部応力によるクラックではなく、硬化速度の遅い中心部の樹脂成分が、硬化速度の速い表面部に移動していくことによって発生する巣（いわゆる b l o w h o l e）であると推察した。

【0011】

そこで、本発明者等は種々の硬化剤を使用して硬化挙動の変化について検討した。その結果、ある特定の硬化剤を選択することによって、スルーホール充填用ペーストの硬化収縮挙動を制御し、上記隙間の発生を抑制できることを本発明者等は見だし、本発明の完成に至ったものである。

【0012】

金属フィラーに用いる銅等の卑金属には、ある種の触媒作用があり、エポキシ樹脂の硬化反応に何らかの影響を及ぼすことが知られている（特開平9-31307号公報を参照。）。硬化収縮挙動の問題は、卑金属表面の酸化状態によって触媒効果変動することに起因すると思われる。具体的には、銅表面ではアニオン重合が阻害され、一方、酸化表面ではアニオン重合が促進されるような場合である。

【0013】

本発明では、一般式（1）の構造を有するイミダゾール系硬化剤を用いる。この硬化剤を使用することで、銅粉末等の卑金属を含む金属フィラーを添加したスルーホール充填材で発生する上記隙間の問題を回避できる。このイミダゾール系硬化剤は、卑金属の表面状態の違いによる触媒作用のばらつきを調整して、硬化収縮挙動の均一化を促進する効果を有すると推察される。この理由を以下に説明する。

【0014】

一般に、イミダゾール系硬化剤は、分子内錯体を形成しながら重合が進んでいくと言われている（高分子刊行会、「入門エポキシ樹脂」p.98～p.99、を参照。）。分子内錯体が形成されると、反応速度は低下するものの、代わりに重合停止

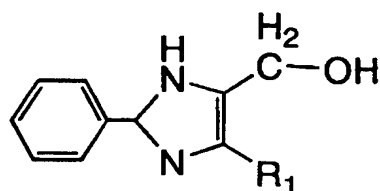
反応は起こりにくくなると言われている。すなわち、重合反応を阻害するような外部からの影響を受け難くなる。本発明者等は、硬化収縮挙動の均一化を促進するには、如何にこの分子内錯体を効果的に形成するかがポイントになると推察した。

【 0 0 1 5 】

本発明の一般式（１）のイミダゾール系硬化剤は、分子内に水酸基を持っている。この水酸基とアニオン重合末端基とが水素結合することで、分子内錯体がより効果的に形成される。その結果、卑金属の触媒作用のばらつきの影響を受け難くなって、硬化収縮挙動の均一化を促進することが可能となり、上記の隙間の発生が抑制できるものと推察される。

【 0 0 1 6 】

【化 1】



【 0 0 1 7 】

一般式（１）における R_1 としては、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のヒドロキシアルキル基、または、炭素数１～１０のアルキルオキシ基が好ましい置換基として挙げられる。更には、水素原子、炭素数１～４のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基）、炭素数１～４のヒドロキシアルキル基（ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基）、または、炭素数１～４のアルキルオキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基）が好ましい置換基として挙げられる。

【 0 0 1 8 】

特に好ましいイミダゾール系硬化剤は、 R_1 がメチル基である「２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチル－イミダゾール」である。この硬化剤は、銅粉末を添加したスルーホール充填材で発生しやすい上記の隙間の問題を効果的

に抑制できる。また、スルーホール内に充填したスルーホール充填用ペーストをキュアする際に発生する、スルーホール充填材の表裏面の凹みの問題を効果的に抑制することができる。

【 0 0 1 9 】

エポキシ樹脂は、一般に硬化収縮が少ないため、硬化後の凹みを効果的に抑制するために用いられる。特には、耐熱性、耐湿性、耐薬品性に優れる芳香族エポキシ樹脂を用いることが望ましい。更には、ペーストを無溶剤化する為に、常温で液状のエポキシ樹脂（B P A 型、B P F 型等のB P 型やP N 型）を用いるのがよい。

【 0 0 2 0 】

金属フィラーは、硬化収縮をさらに低減したり、熱膨張率やペーストの粘度を制御するために用いられる。また、金属フィラーの添加によって、スルーホール充填材上に形成した銅メッキとの密着性を効果的に向上することができる。不純物酸素を若干含んだアトマイズ粉が安価でよい。金属フィラーとしては、銅、ニッケル等の卑金属単体、又はこれらから選ばれる卑金属と他の金属との合金のみならず、これらの金属や合金で被覆した無機フィラー（本発明では、この金属被覆した無機フィラーも金属フィラーの概念に含める。）等を用いることができる。尚、合金粉末の場合は、A g、A u、P t 等の貴金属との合金がよい。

【 0 0 2 1 】

この金属フィラーは、銅粉末、ニッケル粉末等の卑金属粉末がよい。不純物酸素を若干含んだアトマイズ粉が安価でよい。貴金属を用いるよりも安価だからである。特には銅粉末又は銅合金粉末がよい。銅粉末又は銅合金粉末であると、スルーホール充填材上に形成するメッキを、通常の銅メッキ工程と同様の工程で行えるからである。銅合金粉末の場合は、A g、A u、P t 等の貴金属との合金がよい。

【 0 0 2 2 】

金属フィラーの形状には、球状、鱗片状、樹枝状等があるが、特には球状が望ましい。ペーストの流動性が向上して、スルーホール内への充填性に優れるからである。

【 0 0 2 3 】

金属フィラーの平均粒径としては、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この平均粒径が $20\mu\text{m}$ よりも大きいと、銅メッキとの密着性が低下するからである。更に好ましくは $1\sim 15\mu\text{m}$ 、特には $3\sim 10\mu\text{m}$ である。銅メッキのフクレの発生を効果的に防止できるからである。

【 0 0 2 4 】

本発明のスルーホール充填用ペーストを用いたプリント配線板は、スルーホールの信頼性に優れる利点を有するため、ビルドアップ工法を用いた多層配線基板用途に好適である。前述のVia on PTH構造を採った場合においても、安定した接続信頼性が得られる利点がある。

【 0 0 2 5 】

上記スルーホール充填用ペーストは、プリント配線板を構成するコア基板の表面やスルーホールの壁面に形成される導体層が、水に対する接触角が 90 度以上になるように疎水化処理されている場合に特に有用である。尚、未処理の場合の接触角は通常 $70\sim 80$ 度、酸化処理（いわゆる黒化処理）の場合の接触角は通常 $75\sim 90$ 度である。

【 0 0 2 6 】

本発明のプリント配線板に用いるコア基板の導体層（主に銅）は、層間材やソルダーレジストとの密着性の向上及び発錆防止のために、カップリング剤や防錆剤で導体層表面を疎水性つまり親油性に処理（特には、水に対する接触角が 90 度以上になるように疎水化処理）するとよい。これらの処理をすることで、導体層の表面と親油性の樹脂（例えばエポキシ樹脂）との濡れ性は良くなり（逆に水との濡れ性は悪くなる）、層間材やソルダーレジストの密着性は向上する。密着性の向上のためには、水に対する接触角が 95 度以上がよく、特には 100 度以上がよい。

【 0 0 2 7 】

ところが一般には、導体層の表面が親油性の樹脂との濡れ性が高くなることでブリードアウト（熱硬化時の樹脂流れ）は増大し、スルーホール充填用ペーストの穴埋め性は低下してしまう。しかし、本発明のスルーホール充填用ペーストは

、水に対する接触角が90度以上になるように疎水化处理された（つまり、親油性の高い）導体層を有するコア基板へも良好な穴埋めをすることができる。

【0028】

本発明のスルーホール充填用ペーストには、公知の沈降防止剤、分散剤を添加しても良い。沈降防止剤としては例えば微細シリカ粉末が上げられる。また必要に応じて、消泡剤、レベリング剤等の微量添加剤を添加しても良い。

【0029】

本発明のプリント配線板に用いる導体層の表面の少なくとも一部は、粗度R_zが0.3～20μm、好ましくは0.5～10μm、より好ましくは1～5μmとなっているのがよい。特に、少なくともスルーホール充填用ペーストが接触する部分が粗化されているのがよい。例えば、スルーホールの内壁面に形成されたスルーホール導体層の部分である。スルーホール充填用ペーストが導体層の表面の凹凸に食い込んで、密着性を向上させるアンカー効果を奏するからである。粗度R_zの制御については、特に制約は無く、マイクロエッチング法や黒化处理等の公知の方法で行えばよい。

【0030】

【実施例】

以下に本発明の一態様を実施例を用いて説明する。

①スルーホール充填用ペーストの調製

表1の組成になるように、以下に示すエポキシ樹脂、イミダゾール系硬化剤、銅およびシリカフィラーを混合し、3本ロールミルで十分に分散させ、スルーホール充填用ペーストを調製する。

【0031】

エポキシ樹脂は以下の3種類。

- ・商品名：YL980：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製）
- ・商品名：E828：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製）
- ・商品名：E152：フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル製）

【0032】

硬化剤は以下の4種類。

・商品名：2 P 4 M H Z：2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチル-イミダゾール（四国化成製）

・商品名：2 P H Z：2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチル-イミダゾール（四国化成製）

・商品名：2 P 4 M Z：2-フェニル-4-メチル-イミダゾール（四国化成製）

・商品名：2 P Z - O K：2-フェニル-イミダゾール・イソシアヌル酸付加体（四国化成製）

【 0 0 3 3 】

フィラーは以下の4種類。

・商品名：S F R - C U - 5：球状銅フィラー，平均粒径 $5 \mu\text{m}$ （日本アトマイズ加工製）

・商品名：S F R - C U - 1 0：球状銅フィラー，平均粒径 $10 \mu\text{m}$ （日本アトマイズ加工製）

・商品名：S O C 2：球状シリカフィラー，平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ （龍森製）

・商品名：R Y 2 0 0 S：微細シリカ（日本アエロジル製）

【 0 0 3 4 】

②コア基板の疎水化処理

絶縁基板（2）は、厚み $800 \mu\text{m}$ の B T（ビスマレイミド・トリアジン）樹脂製銅張基板を用いる。機械ドリル加工で孔開けした後、孔の内壁面（3）に厚み $15 \mu\text{m}$ の銅メッキにより導体層（4）を形成して、直径 $300 \mu\text{m}$ のスルーホールを有するコア基板（1）を作製する（図2を参照。）。得られた基板の導体層の表面を、市販のマイクロエッチング液（商品名：MEC

etch BOND、メック社製）を用いて粗面化処理して、粗化面（5）を形成する（図3を参照。）。その後、同社の防錆剤によって防錆処理（商標名：C Z 処理）を施して疎水化面（6）を形成して、疎水化処理を完了する（図4を参照。）。

【 0 0 3 5 】

疎水化処理を施した導体層表面の水に対する接触角 2θ を、接触角測定器（商品名：C A - A、協和科学製）により液滴法で測定したところ、接触角 2θ は1

0.1度であった。ここにいう接触角 2θ は、水滴(8)の導体表面(7)との接触点(80)から水滴の頂点(81)へ引いた仮想線(82)と、水平線(83)とが形成する角度 θ (9)の2倍角(2θ)をいう(図5を参照。)

【0036】

③穴埋め試験

表1に示すそれぞれのスルーホール充填用ペーストをコア基板(1)のスルーホール内に充填し、120℃×40分の条件で仮キュアした後、150℃×5時間の条件でキュアして熱硬化する。ここで、硬化後のスルーホール充填材(10)の表面に20 μ mを越える凹みd(11)が発生したものを不合格(図6を参照。)として、穴埋め性を評価する。スルーホール100個中の合格率が85%以上のものを合格と判断する。合否を表1に併記する。

【0037】

④隙間観察

コア基板のスルーホール部を切断し、硬化後のスルーホール充填材の隙間の有無を倍率200倍の拡大顕微鏡を用いて観察する。スルーホール100個中の合格率が85%以上のものを合格と判断する。合否を表1に併記する。

【0038】

【表1】

試料 番号	エポキシ樹脂 (質量%)	硬化剤 (質量%)	金属フィラー (質量%)	無機フィラー (質量%)	穴埋め試験 結果(合格%)	隙間観察 結果(合格%)
1	YL980 (95)	2P4MHZ (5)	SFR-CU-5 (500)	RY200S (6)	100	100
2	E152 (87) E828 (8)	2P4MHZ (5)	SFR-CU-10 (500)	RY200S (6)	100	100
3	YL980 (95)	2PHZ (5)	SFR-CU-5 (500)	RY200S (6)	90	100
4	YL980 (95)	2P4MZ (5)	SFR-CU-5 (500)	RY200S (6)	100	77
5	YL980 (95)	2PZ-0K (5)	SFR-CU-5 (500)	RY200S (6)	78	75
6	YL980 (95)	2P4MZ (5)	—	SOC2 (100)	100	100

【0039】

一般式(1)の構造を持つイミダゾール系硬化剤を用いた実施例である試料番

号 1 ～ 試料番号 3 は、隙間が発生せず、良好な結果が得られる。特に、 R_1 がメチル基である試料番号 1 および試料番号 2 では、凹みも殆ど発生せず ($10 \mu m$ 以下)、良好な穴埋めができた。

【 0 0 4 0 】

一方、分子内に水酸基を持たないイミダゾール系硬化剤を用いた比較例である試料番号 4 及び試料番号 5 では、内部に隙間が発生した。尚、参考例である試料番号 6 は、比較例である試料番号 4 の銅フィラーをシリカフィラーに変更したものであるが、これには隙間は発生しなかった。このことから、この隙間は、銅フィラーを用いた場合に固有の現象であることがわかる。

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、銅等の卑金属フィラーを含有するスルーホール充填材において、耐熱性の低下や表裏面の凹みの発生を伴うことなく、硬化後のスルーホール充填材の内部に隙間が発生するのを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

硬化後のスルーホール充填材の内部に発生した隙間を示す説明図。

【図 2】

コア基板の疎水化処理の工程を示す説明図。

【図 3】

コア基板の疎水化処理の工程を示す説明図。

【図 4】

コア基板の疎水化処理の工程を示す説明図。

【図 5】

導体表面の水に対する接触角 θ の測定方法を示す説明図。

【図 6】

硬化後のスルーホール充填材の表面に発生する凹み d を示す説明図。

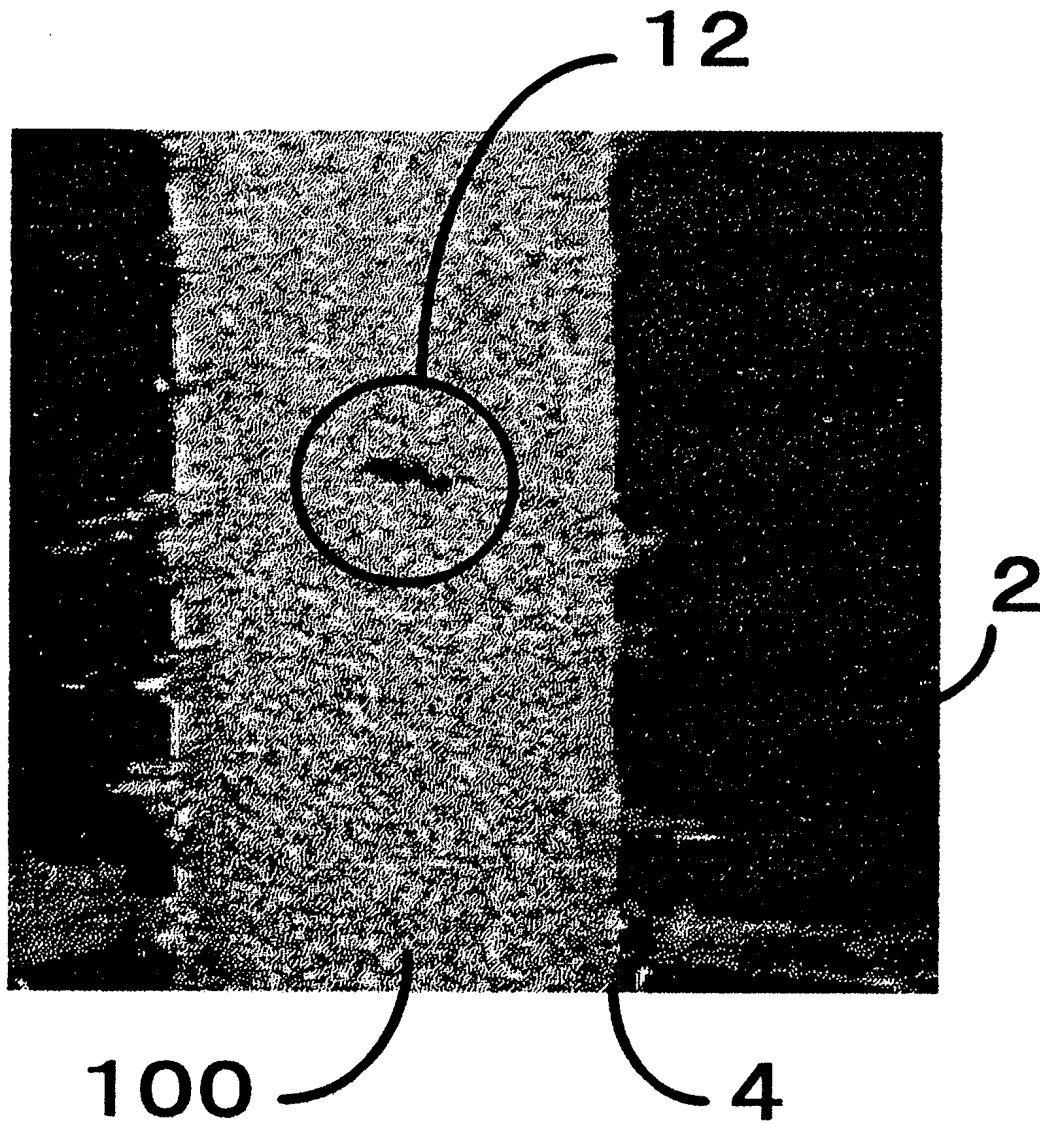
【符号の説明】

1 コア基板

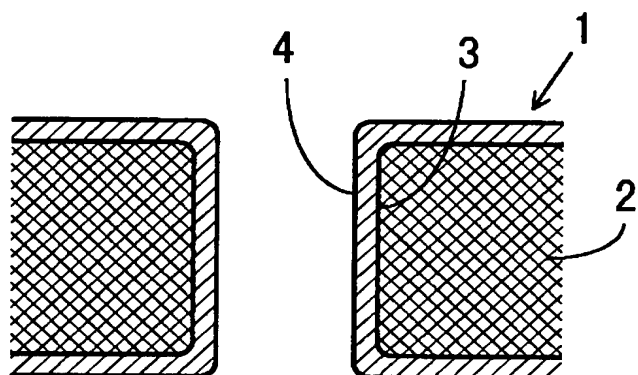
- 2 絶縁基板
- 3 孔の内壁面
- 4 導体層
- 5 粗化面
- 6 疎水化面
- 7 導体層表面
- 8 水滴
- 8 0 水滴の導体層表面との接触点
- 8 1 水滴の頂点
- 8 2 仮想線
- 8 3 水平線
- 9 角度 θ
- 1 0 硬化後のスルーホール充填材
- 1 1 凹み d
- 1 2 隙間

【書類名】 図面

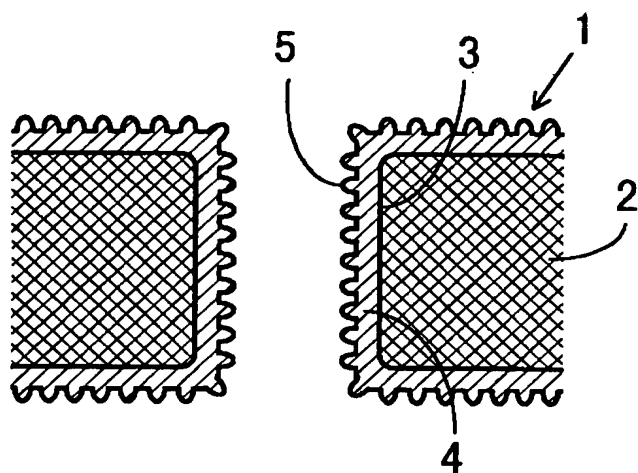
【図 1】



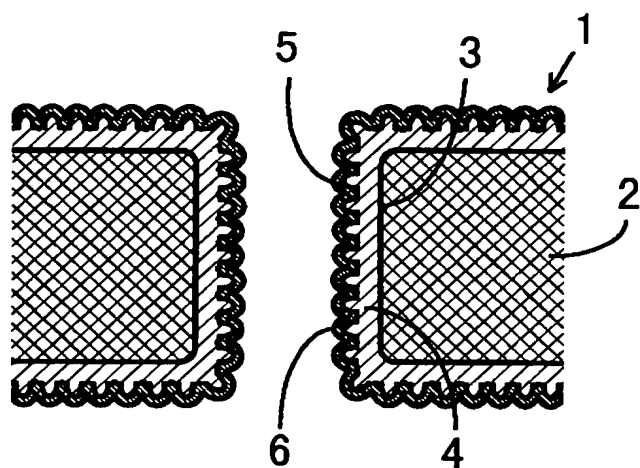
【図 2】



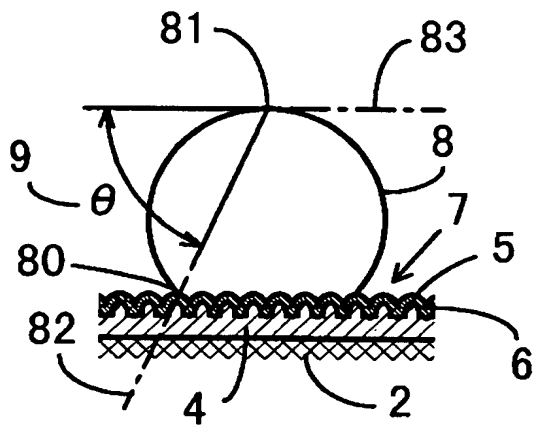
【図 3】



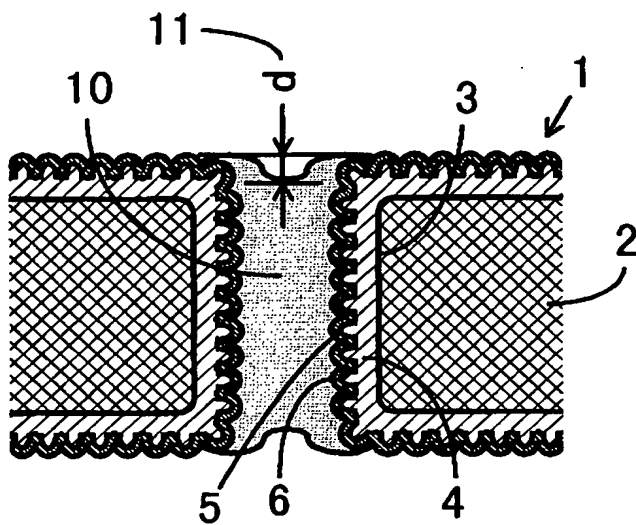
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 硬化後のスルーホール充填材の内部に、クラックの様な隙間が発生することのない、銅等の金属フィラーを含有したスルーホール充填材およびそれを用いたプリント配線板を提供すること。

【構成】 エポキシ樹脂と、水酸基を有する特定のイミダゾール系化合物からなる硬化剤と、卑金属粉末からなる金属フィラーとを含有するスルーホール充填用ペーストを用いる。プリント配線板の導体層の表面は、少なくともスルーホール充填用ペーストと接触する部分を粗度Rzが0.3～20 μ mになるように粗化处理するとよい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

氏 名 日本特殊陶業株式会社